

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international(43) Date de la publication internationale
23 octobre 2003 (23.10.2003)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 03/087284 A1(51) Classification internationale des brevets⁷ : C11D 7/50,
C23G 5/032, C11D 7/26(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR03/00843

(22) Date de dépôt international : 17 mars 2003 (17.03.2003)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
02/04591 12 avril 2002 (12.04.2002) FR(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : ATO-
FINA [FR/FR]; 4-8, Cours Michelet, F-92800 Puteaux
(FR).

(72) Inventeur; et

(75) Inventeur/Déposant (pour US seulement) : TEISSIER,
Rémy [FR/FR]; 5, impasse des Bruyères, F-69340
Francheville (FR).(74) Mandataire : POISSON, Pierre; Atofina-Département
Propriété Industrielle, 4-8, cours Michelet-La Défense 10,
F-92091 Paris La Défense Cedex (FR).(81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,
DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,
MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SK,
SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU,
ZA, ZM, ZW.(84) États désignés (régional) : brevet ARIPO (GH, GM, KE,
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet
eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet
européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,
FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK,
TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Déclarations en vertu de la règle 4.17 :

- relative au droit du déposant de demander et d'obtenir un brevet (règle 4.17.ii) pour les désignations suivantes AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW, brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)
- relative à la qualité d'inventeur (règle 4.17.iv) pour US seulement

Publiée :

- avec rapport de recherche internationale
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(54) Title: COMPOSITION COMPRISING A MIXTURE OF ALKYL MONO AND POLYLACTYLLACTATE

(54) Titre : COMPOSITION COMPRENANT UN MELANGE DE MONO- ET POLYLACTYLLACTATE D' ALKYLE

(57) Abstract: The invention relates to a composition comprising a mixture of alkyl mono and polylactyllactate of formula $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})[\text{C}(\text{O})\text{OCH}(\text{CH}_3)]_{n-1}\text{CO}_2\text{R}$ wherein R represents an alkyl radical having a number of carbon atoms ranging from 1-4 and n is a whole number equal to 2,3 or 4. The invention also relates to the use of said composition as a cleaning or grease-removing agent for metal parts.

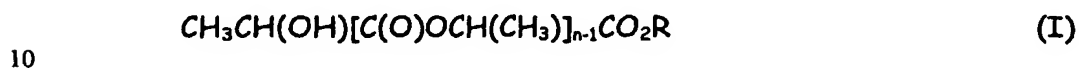
(57) Abrégé : L' invention concerne une composition comprenant un mélange de mono- et polylactyllactate d'alkyle de formule $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})[\text{C}(\text{O})\text{OCH}(\text{CH}_3)]_{n-1}\text{CO}_2\text{R}$ dans laquelle R représente un radical alkyle ayant un nombre d'atomes de carbones allant de 1 à 4 et n est un nombre entier égal à 2,3 ou 4. L' invention concerne également l'utilisation de ladite composition comme agent de nettoyage et/ou de dégraissage de pièces métalliques.

Best Available Copy

WO 03/087284 A1

COMPOSITION COMPRENANT UN MELANGE DE MONO- ET POLYLACTYLLACTATES D'ALKYLE

5 La présente invention concerne une composition oligomérique d'esters d'acide lactique comprenant un mélange de mono- et polylactyllactates d'alkyle de formule :



dans laquelle R représente un radical alkyle ayant un nombre d'atomes de carbones allant de 1 à 4 et n est un nombre entier égal à 2,3 ou 4.

L'invention concerne tout particulièrement une composition de mono- et polylactyllactates d'éthyle.

15 Cette composition peut être utilisée seule ou en combinaison avec d'autres solvants, notamment, comme agents de nettoyage et de dégraissage en machine et en milieu non aqueux de surfaces solides telles que les pièces métalliques, les céramiques, le verre, les matières plastiques ayant été souillées par des huiles ou des graisses d'usinage et/ou de leur protection temporaire.
20 Elles peuvent également être utilisées pour le défluxage des circuits imprimés. Cette opération de défluxage consistant à éliminer le flux de soudure.

Outre le pouvoir solvant, les agents de nettoyage et/ou de dégraissage doivent posséder d'autres caractéristiques telles que notamment avoir un point d'éclair élevé, une faible toxicité, être inodore et ne pas libérer dans
25 l'atmosphère des composés organiques volatils (COV).

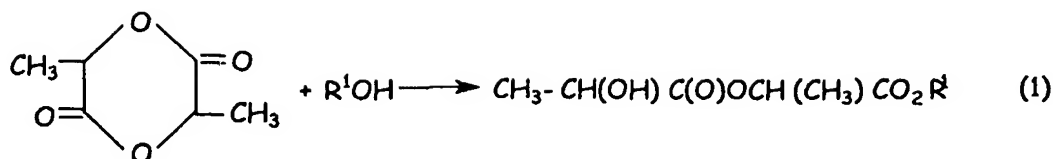
La composition de la présente invention répond globalement aux critères précédemment mentionnés.

Notamment, elle n'a pas d'odeur, elle possède un point d'éclair élevé (>100°C), une température d'ébullition élevée et une tension de vapeur faible. En
30 outre, elle est biodégradable et non toxique.

La composition de la présente invention peut être également utilisée pour l'obtention de lactides -dimères cycliques - qui sont des précurseurs de choix pour l'obtention de polylactides utilisés comme biomatériaux.

A notre connaissance, l'obtention d'une composition de la présente
35 invention n'a pas été décrite dans l'art antérieur.

H.V. Claborn (US 2,371,281) décrit un procédé d'obtention de lactyllactate d'alkyle en faisant réagir le lactide (3,6-diméthyl-1,4-dioxane-2,5-dione) avec un alcool R¹OH selon la réaction :



Ainsi, il obtient avec un rendement de 82 %, le lactyllactate d'éthyle en faisant réagir 0,5 mole de lactide sec avec un excès d'alcool éthylique anhydre, en présence d'acide benzène sulfonique comme catalyseur, à 70°C pendant 6 heures 30 minutes. Après élimination de l'excès d'alcool, le milieu réactionnel est

5 soumis à une distillation fractionnée sous pression réduite. La fraction principale (78 g) identifiée comme étant le lactyllactate d'éthyle est un liquide légèrement visqueux, incolore et inodore qui distille à 110°C - 113°C sous 7,5 mmHg.

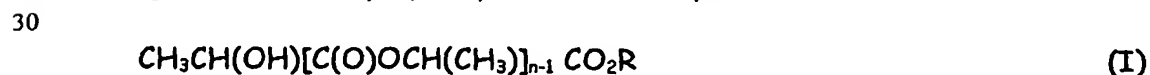
C.E. Rehberg et M.B. Dixon (Journal. Amer. Chem. Soc., 74, page 1609, 10 1952) qui donnent les propriétés physiques de plusieurs lactyllactates d'alkyle (méthyle, éthyle n-propyle, n-butyle, n-hexyle, n-octyle) mentionnent que ces composés peuvent être obtenus selon la méthode de H.V. Claborn mentionnée précédemment (US 2,371,281) ou bien que ces composés sont sous-produits dans la préparation de simples lactates d'alkyle au stade laboratoire, la conversion en

15 lactyllactate d'alkyle étant habituellement de l'ordre de 5 % à 20 % dépend du rapport alcool / acide lactique utilisé lors de l'estérification dudit acide lactique. Ces mêmes auteurs signalent également (Jour. Amer. Chem. Soc. ; 72, page 5759, 1950) que ces lactyllactates d'alkyle peuvent être obtenus par trans-estérification de lactate d'alkyle en présence d'H₂SO₄.

20 Toutes ces méthodes permettent d'obtenir un lactyllactate d'alkyle (formule I, n=2) selon des méthodes de laboratoire qui consistent à extraire ledit lactyllactate d'alkyle par distillation (fractionnée) sous de faibles pressions de milieux réactionnels divers.

Cette façon d'opérer est difficilement transposable au stade industriel 25 du fait des faibles pressions nécessaires pour obtenir lesdits lactyllactates d'alkyle et l'utilisation de pressions plus élevées risquerait d'entraîner des décompositions et/ou des réactions secondaires.

La présente invention a donc pour objet une composition comprenant un mélange de mono- et polylactyllactates d'alkyle de formule :



dans laquelle R représente un radical alkyle ayant un nombre d'atomes de carbone allant de 1 à 4 et n est un nombre entier égal à 2, 3 ou 4.

De préférence, le radical alkyle est un radical méthyle éthyle, propyle, isopropyle ou n-butyle. Tout particulièrement, le radical alkyle est un radical éthyle.

La composition selon l'invention peut comprendre de :

- 5 - 35 à 85 parties en poids de lactyllactate d'alkyle ($n=2$ dans la formule (I)), ci-après L_2A ;
- 10 à 60 parties en poids de dilactyl-lactate d'alkyle ($n=3$ dans la formule (I)), ci-après L_3A ; et de
- 1 à 20 parties en poids de trilactyl-lactate d'alkyle ($n=4$ dans la formule (I)),
10 ci-après L_4A ;
 $L_2A + L_3A + L_4A$ représentant 100 parties en poids.

La composition selon l'invention peut en outre contenir un lactate d'alkyle de formule $CH_3CH(OH)CO_2R$ (II) dans laquelle R a la même signification que dans la formule (I), à raison notamment de 0,1 à 1 partie en poids pour 100
15 parties en poids du mélange $L_2A + L_3A + L_4A$.

Elle peut également comprendre des oligomères de masses moléculaires supérieures, c'est-à-dire des poly lactyllactates d'alkyle dans lesquels $n > 4$ à raison, notamment, de 0,1 à 4 parties en poids pour 100 parties en poids du mélange $L_2A + L_3A + L_4A$.

20 La composition de la présente invention peut être obtenue par estérification à conversion totale d'une solution d'acide lactique commerciale préalablement concentrée, ladite conversion totale étant obtenue en éliminant l'eau formée par distillation azéotropique.

A titre d'illustration de solutions d'acide lactique commercial utilisables
25 selon la présente invention, on citera les solutions du commerce à 50 %, 80 %, 88 % ou 90 % de matière sèche étant entendu que de telles solutions sont en fait des mélanges d'eau, de monomère, de dimère et d'oligomères d'acide lactique.

La concentration des solutions d'acide lactique commerciales peut être réalisée par simple évaporation en une ou plusieurs étapes, à une température
30 allant de 100°C à 170°C, à pression atmosphérique ou sous pression réduite et ce, jusqu'à obtenir une composition d'acide lactique ayant une teneur en acide lactique totale - LAT - désirée. Le LAT correspond à la masse d'acide lactique monomère contenu dans 100 g de la composition d'acide lactique.

Cette masse est déterminée après saponification à poids déterminé (0,1
35 à 0,3 g) de la composition oligomérique. Après neutralisation du mélange réactionnel, celui-ci est analysé par la technique de chromatographie liquide haute performance (CLHP) avec détection réfractométrique. Cette analyse peut se faire sur une colonne échangeuse de cations de type "SHODEX SH 1011" en

utilisant de l'acide sulfurique N/100 comme éluant. Cette technique permet de déterminer la masse d'acide lactique monomère contenue dans l'échantillon testé et par simple calcul, le LAT.

La réaction de concentration est suivie par mesure du poids d'eau éliminée et par la quantité d'eau dans le concentrat déterminée par la méthode de dosage de l'eau Karl Fisher.

L'estérification s'effectue de façon classique en présence d'un catalyseur acide choisi en particulier dans le groupe comprenant l'acide sulfurique, l'acide phosphorique, l'acide para-toluène sulfonique, l'acide méthane sulfonique ainsi que les résines acides tels que par exemple l'Amberlyst A15.

L'élimination de l'eau est effectuée par distillation azéotropique. A titre d'illustration d'entraîneurs azéotropiques utilisables selon la présente invention, on citera le cyclohexane, le toluène.

De préférence, on utilisera le cyclohexane.

L'estérification à conversion totale de la solution d'acide lactique concentrée s'effectue à des températures comprises entre 70°C et 100°C à pression atmosphérique et avec un rapport molaire alcool / acide lactique allant de 1,3 à 2.

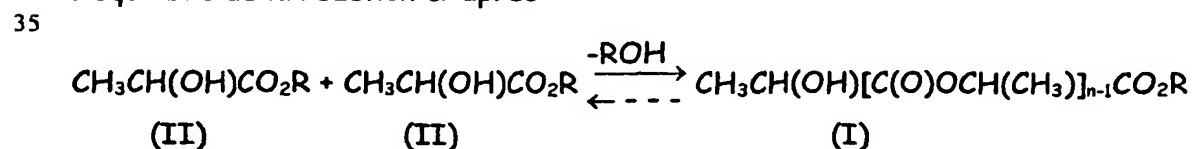
La réaction terminée, le milieu réactionnel est soumis à un traitement basique en vue de neutraliser le catalyseur acide.

De préférence, on effectue ce traitement sur un lit de résine basique tel que sur résine Amberlyst A21, lequel lit de résine est lavé avec un solvant tel qu'un lactate d'alkyle.

On concentre ensuite par distillation sous pression réduite de façon à éliminer la totalité du lactate d'alkyle provenant d'une part de la réaction d'estérification et, d'autre part, du lavage de la résine.

Les produits de la composition selon l'invention ont été identifiés par chromatographie en phase gazeuse (CPG) couplée à un spectromètre de masse.

La composition de l'invention peut être également obtenue à partir d'un lactate d'alkyle de formule (II) par transestérification en présence d'un catalyseur choisi parmi les orthotitanates d'alkyle tels que l'orthotitanate d'éthyle, l'acétylacétonate de zirconium, le tributylétain, les bases fortes tels que KOH, NaOH, les hydroxydes d'ammonium quaternaires. Afin de déplacer l'équilibre de la réaction ci-après :



on élimine l'alcool coproduit.

Le milieu réactionnel est traité de façon connue afin d'éliminer le catalyseur utilisé. Le milieu réactionnel est ensuite concentré sous pression réduite de façon à éliminer le lactate d'alkyle non transformé.

La composition de la présente invention est un liquide incolore, sans
5 odeur, ayant un point d'éclair supérieur à 100°C.

Elle peut être utilisée seule ou en combinaison avec d'autres solvants, comme agent de nettoyage et/ou dégraissage notamment de pièces métalliques.

Les exemples qui suivent illustrent l'invention.

EXEMPLES

10 Préparation d'une composition de mono- et polylactyl lactate d'éthyle par estérification à conversion totale d'un acide lactique préalablement concentré.

Obtention d'un acide lactique concentré.

Réactif utilisé :

15 On utilise une composition d'acide lactique commercial présentant une teneur d'acide lactique totale -LAT - de 88,7 et une teneur en eau libre de 13,3 %.

Le LAT correspond à la masse d'acide lactique monomère contenue dans 100 g de la composition d'acide lactique.

20 Le LAT est déterminé comme décrit précédemment.

Mode opératoire :

L'acide lactique commercial est concentré jusqu'à l'obtention d'un LAT souhaité. Pour ce faire, on introduit dans un évaporateur rotatif la composition commerciale d'acide lactique à concentrer puis on élimine l'eau sous 100 mbar à
25 une température allant de 60°C à 130°C. La réaction est suivie par la mesure de la quantité d'eau éliminée et par le pourcentage d'eau dans le concentrat déterminé par la méthode Karl Fisher.

Le LAT est mesuré comme décrit précédemment.

Exemple 1 :

30 Dans un réacteur de 250 ml, muni d'un système de chauffage thermostaté, d'une mesure de température, et relié à une colonne à distiller adiabatique de 10 plateaux théoriques reliée à une tête de colonne à reflux variable, on introduit :

- 100 g d'acide lactique concentré obtenu selon le mode opératoire
35 précédemment décrit et présentant un LAT de 101,6 et une teneur pondérale en eau libre égale à 8 % ;
- 75 g d'éthanol,
- 75 g de cyclohexane,

- 0,3 g d'acide sulfurique à 96 %.

Les condensats en tête de colonne sont renvoyés en partie dans la colonne à distiller, en partie vers un décanteur. La phase légère de décantation est recyclée vers le bouilleur, la phase lourde est éliminée.

- 5 On porte le taux de reflux de façon à distiller l'azéotrope ternaire cyclohexane / éthanol / eau (75,5 % / 19,7 % / 4,8 %) dont le point d'ébullition est de 61,2 °C. On veillera tout le long de la réaction à ne pas dépasser cette température en tête de colonne de plus de 0,3 à 0,4°C. Pour cela, le taux de reflux sera ajusté au cours du déroulement de la manipulation.

- 10 On élimine 123 g de phase aqueuse à 18 % d'eau. Pour compenser la perte en éthanol dans la phase lourde, durant la réaction, on introduit, à l'aide d'une pompe, dans le bouilleur peu à peu 80 g d'éthanol.

La réaction est suivie par dosage sur des prélèvements successifs du bouilleur :

- 15 - dosage d'eau par la méthode de Karl Fischer,
- dosage de l'acidité dans le bouilleur.

La réaction dure 3h30 environ.

Le critère de fin de réaction est le suivant : % H⁺ (exprimé en acide lactique) < 0,5 %.

- 20 On refroidit le milieu et on traite le mélange réactionnel par 10 g d'une résine basique forte du type Amberlyst n° A21 que l'on rince par 10 g de lactate d'éthyle.

- Puis on concentre le milieu à l'évaporateur rotatif et on élimine le lactate d'éthyle par distillation sous pression réduite (10 mbar) sur la colonne déjà
25 décrite. Le critère de fin de distillation est la température du bouilleur inférieure ou égale à 120°C. On distille 74,2 g de lactate d'éthyle. On récupère dans le bouilleur 59 g d'un liquide composé de :

- 44,25 g de lactyllactate d'éthyle L₂E,
- 12,98 g de dilactyl-lactate d'éthyle L₃E,
- 30 - 1,475 g de trilactyl-lactate d'éthyle L₄E et
- 0,295 g de lactate d'éthyle (LE)
- -% H⁺ = 0,03 % (exprimé en acide lactique).
- Point d'éclair : 103°C.

La composition en lactate d'éthyle oligomère est déterminée par CPG.

- 35 - Chromatographe : HP 5890
- Colonne CP WAX 52 (50 m*0,53/2µm)
- Gaz vecteur : Hélium 6 ml/min
- Injecteur : 200°C

- Détecteur : 280°C μ TCD
- Programme Four : 50°C pendant 3 min
- Rampe : 15°C / min jusqu'à 240°C
- Palier final : 240°C pendant 15 min
- 5 - Temps de rétention :
 - LE : 11,25 min
 - L₂E : 15,2 min
 - L₃E : 21,1 min
 - L₄E : 26,7 min

10 Les produits ont été identifiés par chromatographie couplée à un spectromètre de masse.

EXEMPLE 2

Même réaction mais on charge 100 g d'acide lactique concentré ayant un LAT de 107,4 % et titrant 3 % d'eau libre, dosée par la méthode de Karl Fischer.

15 On élimine 85 g de phase lourde.

On compense la perte d'éthanol par un ajout progressif d'éthanol de 60 g d'éthanol. Après traitement par la résine Amberlyst A15 et distillation du lactate d'éthyle (31 g), on obtient 96 g d'un liquide incolore composé de :

- 38,016 g de L₂E,
- 20 - 43,20 g de L₃E,
- 14,40 g de L₄E et
- 0,384 g de lactate d'éthyle.
- -% H⁺ = 0,03 % (exprimé en acide lactique).

EXEMPLE 3

25 Idem Exemple 1 mais on remplace l'acide sulfurique par 6 g d'Amberlyst A15. La durée de la réaction est de 4 heures.

Préparation d'une composition de mono- et polylactyllactate d'éthyle par transestérification :

On charge dans un réacteur de 300 ml muni d'une colonne de Vigreux,
30 100 g de lactate d'éthyle commercial et 5 g d'orthotitanate d'éthyle (Ti(OC₂H₅)₄).

On porte au reflux sous pression atmosphérique et on distille peu à peu l'éthanol libéré, soit 17,3 g en 3 heures.

On laisse refroidir le mélange réactionnel, et on traite par de l'eau
35 distillée : l'orthotitanate précipite sous forme d'un solide fin que l'on élimine par centrifugation. Puis on distille l'éthanol restant puis le lactate d'éthyle non transformé (sous 10 mbar). On obtient dans le bouilleur 37 g d'un liquide incolore composé de :

- 29,97 g de L₂E,
- 6,475 g de L₃E,
- 0,37 g de L₄E et
- 0,185 g de lactate d'éthyle.

5 - -% H* = non dosable.

Evaluation d'une composition selon la présente invention comme agent de nettoyage et de dégraissage :

On réalise le mélange ci-après constitué de :

- 50 g de butoxypropionate de n-butyle,
- 10 - 50 g de la composition de mono- et polylactyllactate d'éthyle de l'Exemple 1.

On détermine l'efficacité dudit mélange pour enlever 90 % d'une salissure répartie sur une toile métallique à mailles carrées (8 mailles par cm) 5 x 5 cm de chez WEBER en forme de cylindre de diamètre 20 mm, les deux bords de la génératrice étant distants de 0,5 mm.

15 Mode opératoire :

La toile métallique est nettoyée au chlorure de méthylène avec les précautions associées au chlorure de méthylène. La grille est rincée avec le solvant à évaluer puis est pesée et enfin séchée. A l'aide d'une brosse, on répartit environ 2 g d'une salissure (pesée précisément) constituée, en poids,

20 de :

- 28,5 % d'huile moteur PLANETELF ACD 32,
- 28,5 % d'huile de pompe OLEOFLUX CPO AC,
- 14,3 % de graisse équateur rose,
- 14,3 % de sable de Fontainebleau,
- 25 - 14,4 % de poudre de charbon.

La grille est alors plongée dans 50 ml de mélange à évaluer sous agitation (500 tr/min). Dans le même temps, un chronomètre est déclenché.

La grille est relevée à 1, 3, 5, 7'30, 10, 12'30, 15 min puis est pesée au temps (t) sans arrêter le chronomètre (durée de cette manipulation environ 20

30 secondes).

Ces mesures sont poursuivies de 5 min en 5 min jusqu'à l'obtention d'une efficacité égale ou supérieure à 90 %, c'est-à-dire lorsque 90 % de la salissure a été enlevée (temps d'efficacité : 90 %).

Avec le mélange précédemment décrit, le temps d'efficacité 90 % est

35 de 45 min.

A titre comparatif, le temps d'efficacité 90 % du butoxy-propionate de n-butyle seul (point d'éclair égal à environ 40°C) est de 40 min.

REVENDICATIONS

1. Composition comprenant un mélange de mono- et polylactyllactates
5 d'alkyle de formule :
- $$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})[\text{C}(\text{O})\text{OCH}(\text{CH}_3)]_{n-1}\text{CO}_2\text{R} \quad (\text{I})$$
- dans laquelle R représente un radical alkyle ayant un nombre d'atomes de
carbones allant de 1 à 4 et n est un nombre entier égal à 2,3 ou 4.
- 10 2. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que le
radical alkyle est un radical méthyle, éthyle, isopropyle ou n-butyle.
3. Composition selon la revendication 2, caractérisée en ce que le
radical alkyle est un radical éthyle.
- 15 4. Composition selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisée en ce
qu'elle comprend :
- 35 à 85 parties en poids de lactyllactate d'alkyle (n=2 dans la
formule (I)), ci-après L₂A ;
 - 20 - 10 à 60 parties en poids de dilactyl-lactate d'alkyle (n=3 dans la
formule (I)), ci-après L₃A ; et de
 - 1 à 20 parties en poids de trilactyl-lactate d'alkyle (n=4 dans la
formule (I)), ci-après L₄A ;
- L₂A + L₃A + L₄A représentant 100 parties en poids.
- 25 5. Composition selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisée en ce
qu'elle contient en outre un lactate d'alkyle de formule
CH₃CH(OH)CO₂R (II) dans laquelle R a la même signification que
dans la formule (I), à raison de 0,1 à 1 partie en poids pour 100
30 parties en poids du mélange L₂A + L₃A + L₄A.
6. Composition selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisée en ce
qu'elle contient en outre des polylactyllactates d'alkyle (I) dans
lesquels n est supérieur à 4, à raison de 0,1 à 4 parties en poids pour
35 100 parties en poids du mélange L₂A + L₃A + L₄A.

7. Utilisation d'une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 comme agent de nettoyage et/ou dégraissage de pièces métalliques.
- 5 8. Utilisation d'une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, contenant en outre, au moins un solvant comme agent de nettoyage et/ou dégraissage de pièces métalliques.
- 10 9. Utilisation selon la revendication 8, caractérisée en ce que le solvant est le butoxypropionate de n-butyle.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat. Application No.

PCT/FR 03/00843

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C11D7/50 C23G5/032 C11D7/26

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C11D C23G C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 6 191 087 B1 (HENNEBERRY MARK ET AL) 20 February 2001 (2001-02-20) claim 1; example 15 ---	1,7,8
A	WO 01 74984 A (VERTEC BIOSOLVENTS L L C) 11 October 2001 (2001-10-11) claims ---	1,7,8
A	US 2 371 281 A (H. V. CLABORN) 13 March 1945 (1945-03-13) cited in the application the whole document --- -/-	1,2

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

12 August 2003

Date of mailing of the international search report

22/08/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Grittern, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern. AI Application No.

PCT/FR 03/00843

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>REHBERG C E ET AL: "ESTERS OF LACTYLLACTIC ACID" JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, WASHINGTON, DC, US, vol. 74, 20 March 1952 (1952-03-20), page 1609 XP001113148 ISSN: 0002-7863 cited in the application the whole document -----</p>	1

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 03/00843

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 6191087	B1	20-02-2001	US 6096699 A	01-08-2000
			AU 7109400 A	10-04-2001
			CA 2382600 A1	15-03-2001
			EP 1218474 A1	03-07-2002
			JP 2003519248 T	17-06-2003
			WO 0118162 A1	15-03-2001
			US 6284720 B1	04-09-2001
WO 0174984	A	11-10-2001	US 6284720 B1	04-09-2001
			AU 5113301 A	15-10-2001
			WO 0174984 A1	11-10-2001
US 2371281	A	13-03-1945	NONE	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dema internationale No
PCT/FR 03/00843

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE CIB 7 C11D7/50 C23G5/032 C11D7/26		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) CIB 7 C11D C23G C07C		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	US 6 191 087 B1 (HENNEBERRY MARK ET AL) 20 février 2001 (2001-02-20) revendication 1; exemple 15 ---	1,7,8
A	WO 01 74984 A (VERTEC BIOSOLVENTS L L C) 11 octobre 2001 (2001-10-11) revendications ---	1,7,8
A	US 2 371 281 A (H. V. CLABORN) 13 mars 1945 (1945-03-13) cité dans la demande le document en entier --- <div style="text-align: right;">-/--</div>	1,2
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div> <input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents </div> <div> <input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe </div> </div>		
<div style="display: flex;"> <div style="flex: 1;"> <p>* Catégories spéciales de documents cités:</p> <p>*A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent</p> <p>*E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date</p> <p>*L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)</p> <p>*O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens</p> <p>*P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée</p> </div> <div style="flex: 1;"> <p>*T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention</p> <p>*X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément</p> <p>*Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier</p> <p>*Z* document qui fait partie de la même famille de brevets</p> </div> </div>		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée <div style="text-align: center; font-weight: bold;">12 août 2003</div>		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale <div style="text-align: center; font-weight: bold;">22/08/2003</div>
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé <div style="text-align: center; font-weight: bold; font-size: 1.2em;">Grittern, A</div>

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demi Internationale No
PCT/FR 03/00843

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	<p>REHBERG C E ET AL: "ESTERS OF LACTYLLACTIC ACID" JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, WASHINGTON, DC, US, vol. 74, 20 mars 1952 (1952-03-20), page 1609 XP001113148 ISSN: 0002-7863 cité dans la demande le document en entier -----</p>	1

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

internationale No

PCT/FR 03/00843

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 6191087	B1	20-02-2001	US 6096699 A	01-08-2000
			AU 7109400 A	10-04-2001
			CA 2382600 A1	15-03-2001
			EP 1218474 A1	03-07-2002
			JP 2003519248 T	17-06-2003
			WO 0118162 A1	15-03-2001
			US 6284720 B1	04-09-2001
WO 0174984	A	11-10-2001	US 6284720 B1	04-09-2001
			AU 5113301 A	15-10-2001
			WO 0174984 A1	11-10-2001
US 2371281	A	13-03-1945	AUCUN	

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.